

---

Acetale, ihre Verwendung als Riechstoffe und Verfahren zu ihrer Herstellung

---

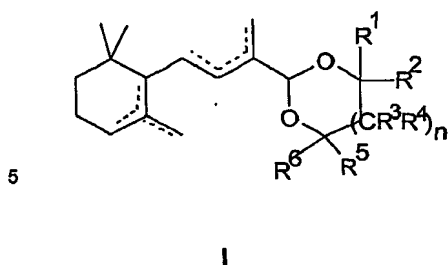
Die vorliegende Erfindung betrifft bestimmte Acetale und Acetalmischungen, deren Verwendung als Riechstoff, entsprechende Produkte sowie Verfahren zu deren Herstellung.

Wegen der im allgemeinen unzureichenden Verfügbarkeit vieler natürlicher Riechstoffkomponenten, der notwendigen Anpassung an wechselnde modische Geschmacksrichtungen sowie dem ständig steigenden Bedarf an neuen Riechstoffen, die allein oder in Form von Kompositionen wertvolle Duftstoffe bzw. Parfüms mit interessanten Duftnoten darstellen, besteht auch weiterhin ein Bedürfnis nach neuen Verbindungen mit wertvollen Riechstoffqualitäten. Gesucht sind insbesondere neue Riechstoffe, die über ihre geruchlichen Eigenschaften hinaus zusätzliche

- 2 -

positive Sekundäreigenschaften, wie z.B. höhere Stabilität, höhere Ausgiebigkeit, besseres Haftungsvermögen usw. aufweisen.

Die vorliegende Erfindung betrifft gemäß einem ersten Aspekt Acetale der Formel I



wobei

die Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl oder tert.-Butyl sind,

10

n = 0 oder 1 ist und

am Ort einer gestrichelt dargestellten Linie zwischen zwei C-Atomen eine Einfachbindung oder Doppelbindung vorliegt,

wobei eine gegebenenfalls vorhandene Doppelbindung in der den aliphatischen Ring mit der Acetal-Gruppe verbindenden Kette E- oder Z-konfiguriert ist,

15

mit der Maßgabe, dass

- die Zahl der Doppelbindungen, an denen ein C-Atom des aliphatischen Rings beteiligt ist, 0 oder 1 ist

- 3 -

- die Zahl der Doppelbindungen, an denen kein C-Atom des aliphatischen Rings beteiligt ist, 0 oder 1 ist.

Es können also insgesamt zwei Doppelbindungen vorhanden sein, von denen die eine dem aliphatischen Ring zugeordnet ist (Doppelbindung  
5 im Ring bzw.  $=CH_2$  am Ring) und die andere nicht dem Ring zugeordnet ist (kein C-Atom des aliphatischen Rings ist an dieser Doppelbindung beteiligt; Doppelbindung liegt in der den aliphatischen Ring mit der Acetal-Gruppe verbindenden Kette oder die Kette trägt einen Substituenten  $=CH_2$ ). Falls eine Doppelbindung in der den aliphatischen Ring mit der  
10 Acetal-Gruppe verbindenden Kette vorhanden ist, ist diese Doppelbindung wahlweise E- oder Z-konfiguriert. Formel I gibt somit keinen Hinweis zur E- oder Z-Konfiguration einer solchen Doppelbindung; die gewählte zeichnerische Darstellung wurde lediglich aus Gründen der Übersichtlichkeit gewählt und umfasst inhaltlich jeweils sämtliche möglichen Isomeren, Diastereomeren und Enantiomeren, insbesondere alle  
15 möglichen E- oder Z-Isomeren bei Vorhandensein einer Doppelbindung in der den aliphatischen Ring mit der Acetal-Gruppe verbindenden Kette.

Die erfindungsgemäßen Acetale sind insbesondere zur Verwendung als  
Riechstoffe geeignet, die in Parfümierungen eingesetzt werden können.  
20 Die erfindungsgemäßen Verbindungen besitzen überraschenderweise fruchtig-süße Geruchseigenschaften, wobei insbesondere Pflaumen- und Feigen-Noten dominieren. Zudem weisen die erfindungsgemäßen Acetale insbesondere in alkalischen und in oxidierenden Medien eine überraschend hohe, ganz hervorragende Stabilität auf. Insbesondere  
25 wegen dieser Eigenschaften eignen sich die erfindungsgemäßen Acetale in hervorragendem Maße für die Verwendung als Riechstoffe, und zwar insbesondere, wenn sie in einer Riechstoffmischung oder einem Parfüm bzw. einem parfümierten Produkt eingesetzt werden, die bzw. das einen pH > 7 besitzt und/oder oxidierend wirkt.

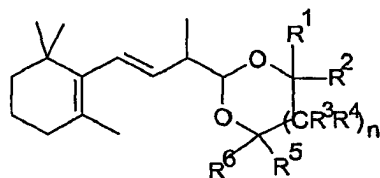
- 4 -

Aus dem Stand der Technik sind keine Geruchsbeschreibungen zu Verbindungen bekannt, die mit den erfindungsgemäßen Acetalen strukturell eng verwandt sind. Zum Aldehyd 2-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal, der als Edukt bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Acetale eingesetzt werden kann (siehe unten) und von der Symrise GmbH & Co. KG unter der Bezeichnung „Boronal“ vertrieben wird, wird folgende Geruchsbeschreibung angegeben: Floral, mit Veilchen-Akzenten und Nuancen von Heu, Kleie, Leder und Holz.

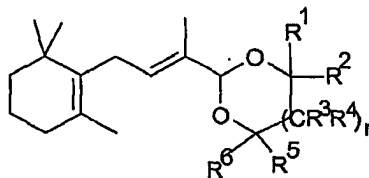
Die vielleicht auch noch als strukturell ähnlich zu bezeichnende Verbindung Beta-Ionon wird in K. Bauer, D. Garbe und H. Surburg, Common Fragrance and Flavor Materials, 4rd. Ed., Wiley-VCH, Weinheim 2001 wie folgt beschrieben: An Cedernholz erinnernd, Veilchen in der Verdünnung. Allgemein wird Beta-Ionon als Veilchenriechstoff gesehen: Veilchen, irishaft, mit Cedernholznancen.

Die erfindungsgemäßen Acetale besitzen somit Geruchseigenschaften, die mit denen des Boronal und des Beta-Ionon nicht verwandt sind.

Vorzugsweise sind in den erfindungsgemäßen Acetalen die Reste  $R^1 - R^6$  unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder Methyl. Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Acetale der nachfolgenden Formel IA oder IB



IA



IB

wobei die jeweilige Doppelbindung in der den aliphatischen Ring mit der Acetal-Gruppe verbindenden Kette E- oder Z-konfiguriert ist. Hinsichtlich der bevorzugten Bedeutung der Reste  $R^1 - R^6$  gilt dabei das zuvor Gesagte.

- 5 -

Ganz besonders bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Acetale 2-[1-Methyl-3-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-allyl]- 1,3-Dioxolan und 2-[1-Methyl-3-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-propenyl]- 1,3-Dioxolan.

Die letztgenannten, besonders bevorzugten Acetale und andere erfindungsgemäße Acetale lassen sich durch Acetalisierung von 2-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal herstellen. Erfindungsgemäße Acetale, die auf diese Weise erhalten werden können, sind besonders bevorzugt. Hinsichtlich der bevorzugten Bedeutung der Reste  $R^1 - R^6$  und hinsichtlich der Konfiguration der Doppelbindung gilt dabei wieder das zuvor Gesagte.

Die besonders bevorzugten Acetale der Formeln IA und IB weisen Geruchsnoten auf, die einander ähneln, wobei jedoch die Verbindung der Formel IA insgesamt stärker und ausdrucksvoller als die Verbindung der Formel IB wirkt. Das Acetal der Formel IA ist deshalb besonders bevorzugt.

Die Erfindung betrifft auch Mischungen von zwei oder mehr erfindungsgemäßen Acetalen, wobei sämtliche Ausführungen zu besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Acetalen auch hinsichtlich der Mischungen zutreffen. Insbesondere bevorzugt sind Acetalmischungen, in denen zumindest für zwei vorhandene Acetale die Reste  $R^1 - R^6$  unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder Methyl sind. Ferner bevorzugt sind erfindungsgemäße Mischungen, in denen zumindest zwei der darin enthaltenen erfindungsgemäßen Acetale den Formeln IA bzw. IB entsprechen.

Ganz besonders bevorzugt ist eine Mischung, die 2-[1-Methyl-3-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-allyl]- 1,3-Dioxolan und 2-[1-Methyl-3-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-propenyl]- 1,3-Dioxolan umfasst.

Sofern in einer erfindungsgemäßen Mischung Isomere der Formeln IA und IB nebeneinander vorliegen, ist es wegen der bevorzugten Ge-

- 6 -

ruchsnoten der Verbindungen der Formel IA bevorzugt, dass der Anteil an dem oder den Isomeren der Formel IA größer ist als der Anteil an dem oder den Isomeren der Formel IB.

Liegen in einer erfindungsgemäßen Mischung 2-[1-Methyl-3-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-allyl]- 1,3-Dioxolan und 2-[1-Methyl-3-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-propenyl]- 1,3-Dioxolan nebeneinander vor, so liegt dementsprechend vorteilhafterweise das 2-[1-Methyl-3-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-allyl]- 1,3-Dioxolan in größerer Menge vor.

Die erfindungsgemäßen Acetale sowie deren Mischungen lassen sich nach an sich bekannten Syntheseverfahren der organischen Chemie erhalten. Vorteilhaft ist es, von 2-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal auszugehen und diese Verbindung durch Umsetzung mit einem aliphatischen 1,2- oder 1,3-Diol unter Säurekatalyse und Wasserabscheidung in das entsprechende erfindungsgemäße Acetal zu überführen. Die Substituenten am 1,2- oder 1,3-Diol bestimmen dabei, welche Bedeutung die Gruppen  $R^1 - R^6$  in der Formel I besitzen. Bei der genannten Reaktionsführung wird das gebildete Wasser vorteilhafterweise durch Destillation abgetrennt, insbesondere durch eine azeotrope Destillation und bevorzugt mittels einer azeotropen Destillation unter Verwendung eines Schlepptmittels, um auf diese Weise eine hohe Produktausbeute zu erreichen. Als Schlepptmittel sind insbesondere inerte Lösungsmittel wie Toluol, Xylol, Cyclohexan oder n-Pentan geeignet.

Erfindungsgemäße Mischungen von Acetalen der Formeln IA und IB lassen sich durch Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen oder im Wege einer Umisomerisierung in unterschiedlichen Mengenverhältnissen herstellen.

Beispielsweise resultiert bei der Umsetzung von 2-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal mit Ethylenglykol in Toluol ein Isomerenverhältnis für IA/IB von 6,5:1; wegen der Verwendung von Ethylenglykol entspricht hierbei die Verbindung IA 2-[1-Methyl-3-(2,6,6-

- 7 -

trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-allyl]-1,3-Dioxolan, und die Verbindung IB entspricht 2-[1-Methyl-3-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-propenyl]-1,3-Dioxolan. Hingegen resultiert bei der Umsetzung von 2-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal mit Ethylenglykol in Cyclohexan ein Isomerenverhältnis für IA/IB von nur 2:1. Vgl. hierzu auch die Beispiele 1a) und 1c) weiter unten.

Auch die eingesetzte Menge an saurem Katalysator beeinflusst das Isomerenverhältnis; vgl. die Beispiele 1a) und 1b) weiter unten.

Durch Erhitzen eines Isomerengemisches mit einem hohen Anteil an einem Acetal der Formel IB und einem niedrigeren Anteil an einem Acetal der Formel IA mit p-Toluolsulfonsäure in Toluol kann beispielsweise im Wege der Umisomerisierung eine Verschiebung des Isomerenverhältnisses IA/IB von z. B. 1:2 zu 10:1 erreicht werden, d. h. zugunsten des Acetals der Formel IA; vgl. hierzu das Beispiel 1e) weiter unten. Abhängig von den jeweiligen Reaktionsbedingungen sind auch andere Umisomerisierungen möglich.

Die erfindungsgemäßen Acetale oder eine erfindungsgemäße Mischung von zwei oder mehr Acetalen kann, wie bereits erwähnt, in hervorragender Weise als Riechstoff oder zur Herstellung einer Riechstoffmischung oder eines Parfüms eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Acetale oder Mischungen können auch vorteilhaft in Produkten enthalten sein, die einen Träger oder ein Substrat sowie eine damit in direkten Kontakt stehende sensorisch wirksame Menge des erfindungsgemäßen Acetals oder der erfindungsgemäßen Mischung von zwei oder mehr Acetalen umfasst.

Bevorzugte erfindungsgemäße Produkte sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: alkoholischen Parfüms, Körperpflegeprodukten und im Haushalt zu verwendenden Reinigungs- oder Pflegeprodukten. Dabei sind die Körperpflegeprodukte vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Seifen, Duschgelen, Shampoos, Badezusätzen,

- 8 -

Hautcremes, Körperlotionen und Deodorantien, und die Reinigungsmittel sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Waschmitteln, Wäscheweichspülern, Raumluftverbesserern und Reinigern.

Die erfindungsgemäßen Acetale und die erfindungsgemäßen Mischungen lassen sich mit anderen Riechstoffen in verschiedenen, unterschiedlichen Mengenverhältnissen zu neuartigen Parfümkompositionen kombinieren.

Beispiele für Riechstoffe, mit denen die erfindungsgemäßen Acetale vorteilhaft kombiniert werden können, finden sich z.B. in S. Arctander, Perfume and Flavor Materials, Vol. I und II, Montclair, N. J., 1969, Selbstverlag oder K. Bauer, D. Garbe und H. Surburg, Common Fragrance and Flavor Materials, 4<sup>rd</sup>. Ed., Wiley-VCH, Weinheim 2001.

Im einzelnen seien genannt:

Extrakte aus natürlichen Rohstoffen wie Etherische Öle, Concretes, Absolues, Resine, Resinoide, Balsame, Tinkturen wie z. B.

Ambratinktur; Amyrisöl; Angelicasamenöl; Angelicawurzelöl; Anisöl; Baldrianöl; Basilikumöl; Baummoos -Absolue; Bayöl; Beifußöl; Benzoe-resin; Bergamotteöl; Bienenwachs-Absolue; Birkenteeröl; Bittermandelöl; Bohnenkrautöl; Buccoblätteröl; Cabreuvaöl; Cadeöl; Calmusöl; Campheröl; Canangaöl; Cardamomenöl; Cascarillaöl; Cassiaöl; Cassie-Absolue; Castoreum-absolue; Cedernblätteröl; Cedernholzöl; Cistusöl; Citronellöl; Citronenöl; Copaivabalsam ; Copaivabalsamöl; Corianderöl; Costuswurzelöl; Cuminöl; Cypressenöl; Davanaöl; Dillkrautöl; Dillsamenöl; Eau de brouts-Absolue; Eichenmoos-Absolue; Elemiöl; Estragonöl; Eucalyptus-citriodora-Öl; Eucalyptusöl; Fenchelöl ; Fichtennadelöl; Galbanumöl; Galbanumresin; Geraniumöl; Grapefruitöl; Guajakholzöl; Gurjunbalsam; Gurjunbalsamöl; Helichrysum-Absolue; Helichrysumöl; Ingweröl; Iriswurzel-Absolue; Iriswurzelöl; Jasmin-Absolue; Kalmusöl; Kamillenöl blau; Kamillenöl römisch; Karottensamenöl; Kaska-



rillaöl; Kiefernadelöl; Krauseminzöl; Kümmelöl; Labdanumöl; Labdanum-Absolue; Labdanumresin; Lavandin-Absolue; Lavandinöl ; Lavendel-Absolue; Lavendelöl; Lemongrasöl; Liebstocköl; Limetteöl destilliert; Limetteöl gepreßt; Linaloeöl; Litsea-cubeba-Öl; Lorbeerblätteröl; Macisöl; Majoranöl; Mandarinenöl; Massoirindenöl; Mimosa-Absolue; Moschuskörneröl; Moschustinktur; Muskateller-Salbei-Öl; Muskatnußöl; Myrrhen-Absolue; Myrrhenöl; Myrtenöl; Nelkenblätteröl; Nelkenblütenöl; Neroliöl; Olibanum-Absolue; Olibanumöl; Opopanaxöl; Orangenblüten-Absolue; Orangenöl; Origanumöl; Palmarosaöl; Patchouliöl; Perillaöl; Perubalsamöl; Petersilienblätteröl; Petersiliensamenöl; Petitgrainöl; Pfefferminzöl; Pfefferöl; Pimentöl; Pineöl; Poleyöl; Rosen-Absolue; Rosenholzöl; Rosenöl; Rosmarinöl; Salbeiöl dalmatinisch; Salbeiöl spanisch; Sandelholzöl; Selleriesamenöl; Spiklavendelöl; Sternanisöl; Styraxöl; Tagetesöl; Tannennadelöl; Tea-tree-Öl; Terpentinöl; Thymianöl; Tolu-  
 10 balsam; Tonka-Absolue; Tuberosen-Absolue; Vanilleextrakt; Veilchenblätter-Absolue; Verbenaöl; Vetiveröl; Wacholderbeeröl; Weinhefenöl; Wermutöl; Wintergrünöl; Ylangöl; Ysopöl; Zibet-Absolue; Zimtblätteröl; Zimtrindenöl, sowie Fraktionen davon, bzw. daraus isolierten Inhaltsstoffen;

20 Einzel-Riechstoffe aus der Gruppe

der Kohlenwasserstoffe, wie z. B. 3-Caren;  $\alpha$ -Pinen;  $\beta$ -Pinen;  $\alpha$ -Terpinen;  $\gamma$ -Terpinen; p-Cymol; Bisabolen; Camphen; Caryophyllen; Cedren; Farnesen; Limonen; Longifolen; Myrcen; Ocimen; Valencen; (E,Z)-1,3,5-Undecatrien; Styrol; Diphenylmethan;

25 der aliphatischen Alkohole wie z. B.

Hexanol; Octanol; 3-Octanol; 2,6-Dimethylheptanol; 2-Methyl-2-heptanol; 2-Methyl-2-octanol; (E)-2-Hexenol; (E)- und (Z)-3-Hexenol; 1-Octen-3-ol; Gemisch von 3,4,5,6,6-Pentamethyl-3/4-hepten-2-ol und 3,5,6,6-Tetramethyl-4-methyleneheptan-2-ol; (E,Z)-2,6-Nonadienol; 3,7-

- 10 -

Dimethyl-7-methoxyoctan-2-ol; 9-Decenol; 10-Undecenol; 4-Methyl-3-decen-5-ol;

der aliphatischen Aldehyde und deren Acetale wie z. B.

Hexanal; Heptanal; Octanal; Nonanal; Decanal; Undecanal; Dodecanal;  
5 Tridecanal; 2-Methyloctanal; 2-Methylnonanal; (E)-2-Hexenal; (Z)-4-Heptenal; 2,6-Dimethyl-5-heptenal; 10-Undecenal; (E)-4-Decenal; 2-Dodecenal; 2,6,10-Trimethyl-5,9-undecadienal; Heptanaldiethylacetal; 1,1-Dimethoxy-2,2,5-trimethyl-4-hexen; Citronellyloxyacetaldehyd;

der aliphatischen Ketone und deren Oxime wie z. B.

10 2-Heptanon; 2-Octanon; 3-Octanon; 2-Nonanon; 5-Methyl-3-heptanon ; 5-Methyl-3-heptanonoxim; 2,4,4,7-Tetramethyl-6-octen-3-on; 6-Methyl-5-hepten-2-on;

der aliphatischen schwefelhaltigen Verbindungen wie z. B.; 3-Methylthiohexanol; 3-Methylthiohexylacetat; 3-Mercaptohexanol; 3-Mercaptohexylacetat; 3-Mercaptohexylbutyrat; 3-Acetylthiohexylacetat;  
15 1-Menthen-8-thiol;

der aliphatischen Nitrile wie z.B.; 2-Nonensäurenitril; 2-Tridecensäurenitril; 2,12-Tridecadiensäurenitril; 3,7-Dimethyl-2,6-octadiensäurenitril; 3,7-Dimethyl-6-octensäurenitril;

20 der aliphatischen Carbonsäuren und deren Ester wie z.B. (E)- und (Z)-3-Hexenylformiat; Ethylacetoacetat; Isoamylacetat; Hexylacetat; 3,5,5-Trimethylhexylacetat; 3-Methyl-2-butenylacetat; (E)-2-Hexenylacetat; (E)- und (Z)-3-Hexenylacetat; Octylacetat; 3-Octylacetat; 1-Octen-3-ylacetat; Ethylbutyrat; Butylbutyrat, ; Isoamylbutyrat; Hexylbutyrat; (E)-  
25 und (Z)-3-Hexenylisobutyrtat; Hexylcrotonat; Ethylisovalerianat; Ethyl-2-methylpentanoat; Ethylhexanoat; Allylhexanoat; Ethylheptanoat; Allylheptanoat; Ethyloctanoat; Ethyl-(E,Z)-2,4-decadienoat; Methyl-2-octinat;

Methyl-2-noninat; Allyl-2-isoamyloxyacetat; Methyl-3,7-dimethyl-2,6-octadienoat;

der acyclischen Terpenalkohole wie z. B. Citronellol; Geraniol; Nerol; Linalool; Lavadulol; Nerolidol; Farnesol; Tetrahydrolinalool; Tetrahydrogeraniol; 2,6-Dimethyl-7-octen-2-ol; 2,6-Dimethyloctan-2-ol; 2-Methyl-6-methylen-7-octen-2-ol; 2,6-Dimethyl-5,7-octadien-2-ol; 2,6-Dimethyl-3,5-octadien-2-ol; 3,7-Dimethyl-4,6-octadien-3-ol; 3,7-Dimethyl-1,5,7-octatrien-3-ol; 2,6-Dimethyl-2,5,7-octatrien-1-ol; sowie deren Formiate, Acetate, Propionate, Isobutyrate, Butyrate, Isovalerianate, Pentanoate, Hexanoate, Crotonate, Tiglinat, 3-Methyl-2-butenat;

der acyclischen Terpenaldehyde und -ketone wie z. B.; Geranial; Neral; Citronellal; 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal; 7-Methoxy-3,7-dimethyloctanal; 2,6,10-Trimethyl-9-undecenal; Geranylacetone; sowie die Dimethyl- und Diethylacetale von Geranial, Neral, 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal;

der cyclischen Terpenalkohole wie z. B. Menthol; Isopulegol; alpha-Terpineol; Terpinenol-4; Menthyl-8-ol; Menthyl-1-ol; Menthyl-7-ol; Borneol; Isoborneol; Linalooloxid; Nopol; Cedrol; Ambrinol; Vetiverol; Guajol; sowie deren Formiate, Acetate, Propionate, Isobutyrate, Butyrate, Isovalerianate, Pentanoate, Hexanoate, Crotonate, Tiglinat, 3-Methyl-2-butenat;

der cyclischen Terpenaldehyde und -ketone wie z. B.; Menthon; Isomenthon; 8-Mercaptomenthan-3-on; Carvon; Campher; Fenchon; alpha-Ionon; beta-Ionon; alpha-n-Methylionon; beta-n-Methylionon; alpha-Isomethylionon; beta-Isomethylionon; alpha-Iron; alpha-Damascon; beta-Damascon; beta-Damascenon; delta-Damascon; gamma-Damascon; 1-(2,4,4-Trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-2-buten-1-on; 1,3,4,6,7,8a-Hexahydro-1,1,5,5-tetramethyl-2H-2,4a-methanonaphthalen-8(5H)-on; Nootkaton; Dihydronootkaton; alpha-

- 12 -

Sinensal ; beta-Sinensal ; Acetyliertes Cedernholzöl (Methylcedrylketon);

der cyclischen Alkohole wie z.B. 4-tert.-Butylcyclohexanol ; 3,3,5-Trimethylcyclohexanol; 3-Isocamphylcyclohexanol; 2,6,9-Trimethyl-  
 5 Z2,Z5,E9-cyclododecatrien-1-ol; 2-Isobutyl-4-methyltetrahydro-2H-pyran-4-ol;

der cycloaliphatischen Alkohole wie z.B. alpha,3,3-Trimethylcyclohexylmethanol; 2-Methyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)butanol; 2-Methyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-2-buten-1-ol; 2-  
 10 Ethyl-4-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-2-buten-1-ol; 3-Methyl-5-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-pentan-2-ol; 3-Methyl-5-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-4-penten-2-ol; 3,3-Dimethyl-5-(2,2,3-trimethyl-3-cyclopent-1-yl)-4-penten-2-ol; 1-(2,2,6-Trimethylcyclohexyl)pentan-3-ol; 1-(2,2,6-Trimethylcyclohexyl)hexan-3-ol;

15 der cyclischen und cycloaliphatischen Ether wie z.B. Cineol; Cedrylmethylether; Cyclododecylmethylether; (Ethoxymethoxy)cyclododecan; alpha-Cedrenepoxid; 3a,6,6,9a-Tetramethyldodecahydronaphtho[2,1-b]furan; 3a-Ethyl-6,6,9a-trimethyldodecahydronaphtho[2,1-b]furan; 1,5,9-Trimethyl-13-oxabicyclo[10.1.0]trideca-4,8-dien; Rosenoxid; 2-(2,4-  
 20 Dimethyl-3-cyclohexen-1-yl)-5-methyl-5-(1-methylpropyl)-1,3-dioxan;

der cyclischen und makrocyclischen Ketone wie z.B. ; 4-tert.-Butylcyclohexanon; 2,2,5-Trimethyl-5-pentylcyclopentanon; 2-Heptylcyclopentanon; 2-Pentylcyclopentanon; 2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-on; 3-Methyl-cis-2-penten-1-yl-2-cyclopenten-1-on; 3-  
 25 Methyl-2-pentyl-2-cyclopenten-1-on; 3-Methyl-4-cyclopentadecenon; 3-Methyl-5-cyclopentadecenon; 3-Methylcyclopentadecanon; 4-(1-Ethoxyvinyl)-3,3,5,5-tetramethylcyclohexanon; 4-tert.-Pentylcyclohexanon; 5-Cyclohexadecen-1-on; 6,7-Dihydro-1,1,2,3,3-pentamethyl-4(5H)-indanon; 8-Cyclohexadecen-1-on; 9-  
 30 Cycloheptadecen-1-on; Cyclopentadecanon; Cyclohexadecanon;

- 13 -

der cycloaliphatischen Aldehyde wie z.B. ; 2,4-Dimethyl-3-cyclohexencarbaldehyd; 2-Methyl-4-(2,2,6-trimethyl-cyclohexen-1-yl)-2-butenal; 4-(4-Hydroxy-4-methylpentyl)-3-cyclohexencarbaldehyd; 4-(4-Methyl-3-penten-1-yl)-3-cyclohexencarbaldehyd;

- 5 der cycloaliphatischen Ketone wie z. B. ; 1-(3,3-Dimethylcyclohexyl)-4-penten-1-on; 1-(5,5-Dimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-4-penten-1-on; 2,3,8,8-Tetramethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-2-naphthalenylmethylketon; Methyl-2,6,10-trimethyl-2,5,9-cyclododecatrienylketon; tert.-Butyl-(2,4-dimethyl-3-cyclohexen-1-yl)keton;

- 10 der Ester cyclischer Alkohole wie z.B.; 2-tert-Butylcyclohexylacetat; 4-tert-Butylcyclohexylacetat; 2-tert-Pentylcyclohexylacetat; 4-tert-Pentylcyclohexylacetat; Decahydro-2-naphthylacetat; 3-Pentyltetrahydro-2H-pyran-4-ylacetat; Decahydro-2,5,5,8a-tetramethyl-2-naphthylacetat; 4,7-Methano-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-5, bzw. 6-  
15 indenylacetat; 4,7-Methano-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-5, bzw. 6-indenylpropionat; 4,7-Methano-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-5, bzw. 6-indenylisobutyrat; 4,7-Methanooctahydro-5, bzw. 6-indenylacetat;

- der Ester cycloaliphatischer Carbonsäuren wie z. B. ; Allyl-3-cyclohexylpropionat; Allylcyclohexyloxyacetat; cis- und trans-  
20 Methyl Dihydrojasmonat; cis- und trans-Methyljasmonat; Methyl-2-hexyl-3-oxocyclopentancarboxylat; Ethyl-2-ethyl-6,6-dimethyl-2-cyclohexencarboxylat; Ethyl-2,3,6,6-tetramethyl-2-cyclohexencarboxylat; Ethyl-2-methyl-1,3-dioxolan-2-acetat;

- der araliphatischen Alkohole wie z.B. ; Benzylalkohol; 1-  
25 Phenylethylalkohol; 2-Phenylethylalkohol; 3-Phenylpropanol; 2-Phenylpropanol; 2-Phenoxyethanol; 2,2-Dimethyl-3-phenylpropanol; 2,2-Dimethyl-3-(3-methylphenyl)propanol; 1,1-Dimethyl-2-phenylethylalkohol; 1,1-Dimethyl-3-phenylpropanol; 1-Ethyl-1-methyl-3-phenylpropanol; 2-Methyl-5-phenylpentanol; 3-Methyl-5-phenylpentanol;

- 14 -

3-Phenyl-2-propen-1-ol; 4-Methoxybenzylalkohol; 1-(4-Isopropylphenyl)ethanol;

der Ester von araliphatischen Alkoholen und aliphatischen Carbon-  
säuren wie z.B. ; Benzylacetat; Benzylpropionat; Benzylisobutytrat; Ben-  
zylisovalerianat; 2-Phenylethylacetat; 2-Phenylethylpropionat; 2-  
Phenylethylisobutytrat; 2-Phenylethylisovalerianat; 1-Phenylethylacetat;  
alpha-Trichlormethylbenzylacetat; alpha,alpha-Dimethylphenylethylacetat;  
alpha,alpha-Dimethylphenylethylbutyrat;  
Cinnamylacetat; 2-Phenoxyethylisobutytrat; 4-Methoxybenzylacetat;

der araliphatischen Ether wie z.B. 2-Phenylethylmethylether; 2-  
Phenylethylisoamylether; 2-Phenylethyl-1-ethoxyethylether; Phenylacet-  
aldehyddimethylacetal; Phenylacetaldehyddiethylacetal; Hydratropaal-  
dehyddimethylacetal; Phenylacetaldehydglycerinacetal; 2,4,6-Trimethyl-  
4-phenyl-1,3-dioxane; 4,4a,5,9b-Tetrahydroindeno[1,2-d]-m-dioxin;  
4,4a,5,9b-Tetrahydro-2,4-dimethylindeno[1,2-d]-m-dioxin;

der aromatischen und araliphatischen Aldehyde wie z. B. Benzaldehyd;  
Phenylacetaldehyd; 3-Phenylpropanal; Hydratropaaldehyd; 4-  
Methylbenzaldehyd; 4-Methylphenylacetaldehyd; 3-(4-Ethylphenyl)-2,2-  
dimethylpropanal; 2-Methyl-3-(4-isopropylphenyl)propanal; 2-Methyl-3-  
(4-tert.-butylphenyl)propanal; 3-(4-tert.-Butylphenyl)propanal; Zimtalde-  
hyd; alpha-Butylzimtaldehyd; alpha-Amylzimtaldehyd; alpha-  
Hexylzimtaldehyd; 3-Methyl-5-phenylpentanal; 4-Methoxybenzaldehyd;  
4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd; 4-Hydroxy-3-ethoxybenzaldehyd;  
3,4-Methylendioxybenzaldehyd; 3,4-Dimethoxybenzaldehyd; 2-Methyl-3-  
(4-methoxyphenyl)propanal; 2-Methyl-3-(4-methylendioxyphenyl)propanal;

der aromatischen und araliphatischen Ketone wie z.B. Acetophenon; 4-  
Methylacetophenon; 4-Methoxyacetophenon; 4-tert.-Butyl-2,6-  
dimethylacetophenon; 4-Phenyl-2-butanon; 4-(4-Hydroxyphenyl)-2-  
butanon; 1-(2-Naphthalenyl)ethanon; Benzophenon; 1,1,2,3,3,6-

- 15 -

Hexamethyl-5-indanylmethylketon; 6-tert.-Butyl-1,1-dimethyl-4-indanylmethylketon; 1-[2,3-dihydro-1,1,2,6-tetramethyl-3-(1-methylethyl)-1H-5-indenyl]ethanon; 5',6',7',8'-Tetrahydro-3',5',5',6',8',8'-hexamethyl-2-acetonaphthon;

- 5 der aromatischen und araliphatischen Carbonsäuren und deren Ester wie z.B. Benzoessäure; Phenylessigsäure; Methylbenzoat; Ethylbenzoat; Hexylbenzoat; Benzyl-benzoat; Methylphenylacetat; Ethylphenylacetat; Geranylphenylacetat; Phenylethyl-phenylacetat; Methylcinnmat; Ethylcinnmat; Benzylcinnmat; Phenylethylcinnmat; Cinnamylcinnmat;
- 10 Allylphenoxyacetat; Methylsalicylat; Isoamylsalicylat; Hexylsalicylat; Cyclohexylsalicylat; Cis-3-Hexenylsalicylat; Benzylsalicylat; Phenylethylsalicylat; Methyl-2,4-dihydroxy-3,6-dimethylbenzoat; Ethyl-3-phenylglycidat; Ethyl-3-methyl-3-phenylglycidat;

- der stickstoffhaltigen aromatischen Verbindungen wie z.B. 2,4,6-Trinitro-
- 15 1,3-dimethyl-5-tert.-butylbenzol; 3,5-Dinitro-2,6-dimethyl-4-tert.-butylacetophenon; Zimtsäurenitril; 5-Phenyl-3-methyl-2-pentensäurenitril; 5-Phenyl-3-methylpentansäurenitril; Methylantranilat; Methy-N-methylantranilat; Schiff'sche Basen von Methylantranilat mit 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal, 2-Methyl-3-(4-tert.-butylphenyl)propanal
- 20 oder 2,4-Dimethyl-3-cyclohexencarbaldehyd; 6-Isopropylchinolin; 6-Isobutylchinolin; 6-sec.-Butylchinolin; Indol; Skatol; 2-Methoxy-3-isopropylpyrazin; 2-Isobutyl-3-methoxypyrazin;

- der Phenole, Phenylether und Phenylester wie z.B. Estragol; Anethol; Eugenol; Eugenylmethylether; Isoeugenol; Isoeugenylmethylether; Thy-
- 25 mol; Carvacrol; Diphenylether; beta-Naphthylmethylether; beta-Naphthylethylether; beta-Naphthylisobutylether; 1,4-Dimethoxybenzol; Eugenylacetat; 2-Methoxy-4-methylphenol; 2-Ethoxy-5-(1-propenyl)phenol; p-Kresylphenylacetat;

- 16 -

der heterocyclischen Verbindungen wie z.B. 2,5Dimethyl-4-hydroxy-2H-furan-3-on; 2-Ethyl-4-hydroxy-5-methyl-2H-furan-3-on; 3-Hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-on; 2-Ethyl-3-hydroxy-4H-pyran-4-on;

der Lactone wie z.B. 1,4-Octanolid; 3-Methyl-1,4-octanolid; 1,4-Nonanolid; 1,4-Decanolid; 8-Decen-1,4-olid; 1,4-Undecanolid; 1,4-Dodecanolid; 1,5-Decanolid; 1,5-Dodecanolid; 1,15-Pentadecanolid; cis- und trans-11-Pentadecen-1,15-olid; cis- und trans-12-Pentadecen-1,15-olid; 1,16-Hexadecanolid; 9-Hexadecen-1,16-olid; 10-Oxa-1,16-hexadecanolid; 11-Oxa-1,16-hexadecanolid; 12-Oxa-1,16-hexadecanolid; Ethylen-1,12-dodecandioat; Ethylen-1,13-tridecandioat; Cumarin; 2,3-Dihydrocumarin; Octahydrocumarin.;

In Parfümkompositionen beträgt die eingesetzte Gesamtmenge an erfindungsgemäßen Acetalen vorteilhafterweise 0,05 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Parfümölkomposition.

Erfindungsgemäße Acetale enthaltende Parfümöle können in flüssiger Form, unverdünnt oder mit einem Lösungsmittel verdünnt für Parfümierungen eingesetzt werden. Geeignete Lösungsmittel hierfür sind z.B. Ethanol, Isopropanol, Diethylenglycolmonoethylether, Glycerin, Propylenglycol, 1,2-Butylenglycol, Dipropylenglycol, Diethylphthalat, Triethylcitrat, Isopropylmyristat usw.

Des weiteren können erfindungsgemäße Acetale enthaltende Parfümöle an einem Trägerstoff adsorbiert sein, der sowohl für eine feine Verteilung der Riechstoffe im Produkt als auch für eine kontrollierte Freisetzung bei der Anwendung sorgt. Derartige Träger können poröse anorganische Materialien wie Leichtsulfat, Kieselgele, Zeolithe, Gipse, Tone, Tongranulate, Gasbeton usw. oder organische Materialien wie Hölzer und Cellulose-basierende Stoffe sein.



Erfindungsgemäße Acetale enthaltende Parfümöle können auch mikroverkapselt, sprühgetrocknet, als Einschluß-Komplexe oder als Extrusions-Produkte vorliegen und in dieser Form dem zu parfümierenden Produkt hinzugefügt werden.

- 5 Gegebenenfalls können die Eigenschaften der derart modifizierten Parfümöle durch sog "Coaten" mit geeigneten Materialien im Hinblick auf eine gezieltere Duftfreisetzung weiter optimiert werden, wozu vorzugsweise wachsartige Kunststoffe wie z.B. Polyvinylalkohol verwendet werden.
- 10 Die Mikroverkapselung der Parfümöle kann beispielsweise durch das sogenannte Koazervationsverfahren mit Hilfe von Kapselmaterialien z.B. aus polyurethan-artigen Stoffen oder Weichgelatine, erfolgen. Die sprühgetrockneten Parfümöle können beispielsweise durch Sprühtrocknung einer das Parfümöle enthaltenden Emulsion, bzw. Dispersion hergestellt werden, wobei als Trägerstoffe modifizierte Stärken, Proteine, 15 Dextrin und pflanzliche Gummen verwendet werden können. Einschluß-Komplexe können z.B. durch Eintragen von Dispersionen von dem Parfümöle und Cyclodextrinen oder Harnstoffderivaten in ein geeignetes Lösungsmittel, z.B. Wasser, hergestellt werden. Extrusions-Produkte können durch Verschmelzen der Parfümöle mit einem geeigneten wachsartigen Stoff und durch Extrusion mit nachfolgender Erstarrung, ggf. in einem geeigneten Lösungsmittel, z.B. Isopropanol, erfolgen. 20

- Erfindungsgemäße Acetale enthaltende Parfümöle können in konzentrierter Form, in Lösungen oder in oben beschriebener modifizierter Form 25 verwendet werden für die Herstellung von z.B. Parfüm-Extracts, Eau de Parfums, Eau de Toilettes, Rasierwässer, Eau de Colognes, Pre-shave-Produkte, Splash-Colognes und parfümierten Erfrischungstüchern sowie die Parfümierung von sauren, alkalischen und neutralen Reinigungsmitteln, wie z.B. Fußbodenreinigern, Fensterglasreinigern, Geschirrspülmittel, Bad- und Sanitärreinigern, Scheuermilch, festen und flüssigen WC-Reinigern, pulver- und schaumförmigen Teppichreinigern, flüs-
- 30

- 18 -

5       sigen Waschmitteln, pulverförmigen Waschmitteln, Wäschevorbehand-  
lungsmitteln wie Bleichmittel, Einweichmittel und Fleckenentfernern,  
Wäscheweichspülern, Waschseifen, Waschtabletten, Desinfek-  
tionsmitteln, Oberflächendesinfektionsmitteln sowie von Luftverbesser-  
10       rern in flüssiger, gelartiger oder auf einem festen Träger aufgebracht-  
Form, Aerosolsprays, Wachsen und Polituren wie Möbelpolituren, Fuß-  
bodenwachsen, Schuhcremes sowie Körperpflegemitteln wie z.B. festen  
und flüssigen Seifen, Duschgelen, Shampoos, Rasierseifen, Rasier-  
schäumen, Badeölen, kosmetischen Emulsionen vom Öl-in-Wasser-,  
15       vom Wasser-in-Öl- und vom Wasser-in-Öl-in-Wasser-Typ wie z.B. Haut-  
cremes- und -lotionen, Gesichtscresmes und -lotionen, Sonnenschutz-  
cremes- und -lotionen, After-sun-cremes und -lotionen, Handcremes  
und -lotionen, Fußcremes und -lotionen, Enthaarungscremes und -  
lotionen, After-shave-Cremes und -lotionen, Bräunungscremes und -  
20       lotionen, Haarpflegeprodukten wie z.B. Haarsprays, Haargelen, festigen  
Haarlotionen, Haarspülungen, permanenten und semipermanenten  
Haarfärbemitteln, Haarverformungsmitteln wie kaltwellen und Haarglät-  
tungsmitteln, Haarwässern, Haarcremes und -lotionen, Deodorantien  
und Antiperspirantien wie z.B. Achselsprays, Roll-ons, Deosticks, Deoc-  
25       remes, Produkten der dekorativen Kosmetik wie z.B. Lidschatten, Nagel-  
lacke, Make-ups, Lippenstifte, Mascara sowie von Kerzen, Lampenölen,  
Räucherstäbchen, Insektiziden, Repellentien, Treibstoffen:

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung (in ihren verschiede-  
nen Aspekten) näher erläutern:

25       **Beispiele:**

Beispiel 1

Herstellung eines Isomerengemischs aus 2-[1-Methyl-3-(2,6,6-trimethyl-  
1-cyclohexen-1-yl)-allyl]- 1,3-Dioxolan (Isomer 1) und 2-[1-Methyl-3-  
(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-propenyl]- 1,3-Dioxolan (Isomer 2)

- 19 -

a) Reaktionsparameter: Schleppmittel: Toluol; Menge p-Toluolsulfonsäure = 1 g

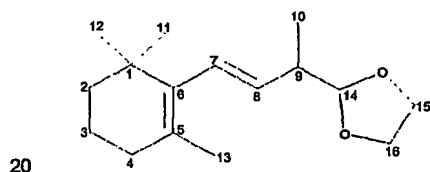
Molverhältnis 2-Methyl-4-(2.6.6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal:Ethylenglykol = 1:3

- 5 103g (0,5 Mol) 2-Methyl-4-(2.6.6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal, 93g (1,5 Mol) Ethylenglykol und 1 g p-Toluolsulfonsäure werden mit 200 g Toluol 2,5 Stunden am Wasserabscheider erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Sodalösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Man fügt 3 g Soda hinzu und destilliert an einer 20-cm Füllkörperkolonne. Bei 122-132°C/2,3-2,1 mbar resultieren 99 g Produkt, das zu 54% aus Isomer 1 und zu 8,3% Isomer 2 besteht, und das weitere Doppelbindungsisomere enthält.

Geruch: Pflaume, Feige, Aprikose, Damascon, angenehm fruchtig-süße Kombination

- 15 Zur Strukturbestimmung wurden die Isomere 1 und 2 durch Hochdruck-flüssig-Chromatographie getrennt und mittels NMR-Spektroskopie analysiert.

2-[1-Methyl-3-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-allyl]-1,3-Dioxolan (Isomer 1)



$\delta$ (ppm)			J (Hz)	

- 20 -

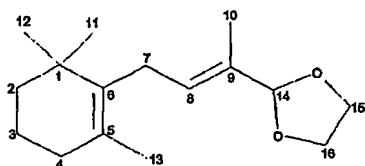
0,980	s	3H		CH <sub>3</sub> (11 oder 12)
0,982	s	3H		CH <sub>3</sub> (11 oder 12)
1,10	d	3H	7,0	CH <sub>3</sub> (10)
1,43	m	2H		CH <sub>2</sub> (2)
1,59	m	2H		CH <sub>2</sub> (3)
1,67	q	3H	0,9	CH <sub>3</sub> (13)
1,96	t br	2H	6,4	CH <sub>2</sub> (4)
2,50	ddqd	1H	1,1/ 4,1/ 6,9/ 8,0	CH (9)
3,86	m	2H		CH <sub>2</sub> (15, 16)
3,95	m	2H		CH <sub>2</sub> (15,16)
4,77	d	1H	4,2	CH (14)
5,36	dd	1H	7,8/ 16,0	CH (8)
5,91	d br	1H	16,0	CH (7)

Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

interner Standard : Tetramethylsilan (TMS)

Frequenz: 400 MHz

- 21 -



$\delta$ (ppm)			J (Hz)	
0,96	s	6H		2 *CH <sub>3</sub> (11,12)
1,42	m	2H		CH <sub>2</sub> (2)
1,53	s br	3H		CH <sub>3</sub> (13)
1,57	m	2H		CH <sub>2</sub> (3)
1,67	dt	3H	1,4/ 1,1	CH <sub>3</sub> (10)
1,91	t	2H	6,3	CH <sub>2</sub> (4)
2,78	d	2H	6,4	CH <sub>2</sub> (7)
3,90	m	2H		CH <sub>2</sub> (15,16)
4,01	m	2H		CH <sub>2</sub> (15,16)
5,08	d	1H	0,6	CH (14)
5,48	dqt	1H	0,6/ 1,4/ 6,4	CH (8)

Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

interner Standard : Tetramethylsilan (TMS)

- 22 -

Frequenz: 400 MHz

b) Reaktionsparameter: Schleppmittel: Toluol; Menge p-Toluolsulfonsäure = 0,15 g

5 Molverhältnis 2-Methyl-4-(2.6.6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal:Ethylenglykol = 1:3

103g (0,5 Mol) 2-Methyl-4-(2.6.6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal, 93 g (1,5 Mol) Ethylenglykol und 0,15 g p-Toluolsulfonsäure werden mit 200 g Toluol 2,5 Stunden am Wasserabscheider erhitzt.  
10 Hierbei werden 39 g eines Wasser-Ethylenglykol-Gemisches abgetrennt. Nach dem Abkühlen wird mit Sodalösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Man fügt 3 g Soda hinzu und destilliert an einer 30-cm Füllkörperkolonne. Man erhält 103 g Produkt, das zu 26% aus Isomer 1 und zu 43% aus Isomer 2 besteht.

15 Geruch: wie unter a) angegeben, jedoch weniger Impact und Charakter

c) Reaktionsparameter: Schleppmittel: Cyclohexan; Menge p-Toluolsulfonsäure = 1 g

20 Molverhältnis 2-Methyl-4-(2.6.6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal:Ethylenglykol = 1:3

103g (0,5 Mol) 2-Methyl-4-(2.6.6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal, 93g (1,5 Mol) Ethylenglykol, 1 g p-Toluolsulfonsäure werden mit 200g Cyclohexan 14 Stunden am Wasserabscheider erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Sodalösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Man fügt 2,6 g Soda hinzu und destilliert an  
25

- 23 -

einer 20-cm Füllkörperkolonne. Es werden 90 g Produkt gewonnen, das zu 43% aus Isomer 1 und zu 22% aus Isomer 2 besteht.

d) Reaktionsparameter: Schleppmittel: Toluol; Menge p-Toluolsulfonsäure = 1 g

5 Molverhältnis 2-Methyl-4-(2.6.6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal:Ethylenglykol = 1:1,3

103 g (0,5 Mol) 2-Methyl-4-(2.6.6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal, 40,3 g (0,65 Mol) Ethylenglykol und 1 g p-Toluolsulfonsäure werden mit 200 g Toluol 2,5 Stunden am Wasserabscheider erhitzt. Hierbei werden 25 g eines Wasser-Ethylenglykol-Gemisches abgetrennt. Nach dem Abkühlen wird mit Sodalösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Toluol am Rotationsverdampfer abdestilliert. Anschließend destilliert man am Dünnschichtverdampfer (Manteltemperatur = 197°C, Druck = 1,6 mbar) bei einer Kopf-  
15 temperatur von 125-140°C 98,5 g Rohprodukt ab, in dem 58,5% Isomer 1 und 7,8% Isomer 2 enthalten sind. Zum Rohdestillat fügt man 3 g Soda hinzu und destilliert an einer 20-cm Füllkörperkolonne. Bei 121-125°C/1,5-1,9 mbar resultieren 65 g Produkt, das zu 72% aus Isomer 1 und zu 8,4% aus Isomer 2 besteht, und das weitere Doppelbindungsisomere enthält.  
20

e) Umisomerisierung

13 g eines Isomerengemisches, in dem 26% Isomer 1 und 52% Isomer 2 enthalten sind, werden mit 0,1 g p-Toluolsulfonsäure in 20 g Toluol 15 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen  
25 wird mit Sodalösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Mittels Kugelrohrdestillation werden 9,5 g Isomerengemisch erhalten, das zu 70% aus Isomer 1 und zu 7,5% aus Isomer 2 besteht.

### Beispiel 2

- 24 -

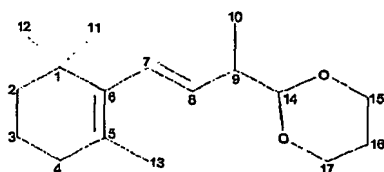
Herstellung eines Isomerengemisches mit 2-[1-Methyl-3-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-allyl]- 1,3-Dioxan als Hauptkomponente

103g (0,5 Mol) 2-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal, 38 g (0,5 Mol) 1,3-Propandiol und 1 g p-Toluolsulfonsäure werden mit  
 5 200 g Toluol 2,5 Stunden am Wasserabscheider erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Sodalösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Man fügt 3 g Soda hinzu und destilliert an einer 30-cm Füllkörperkolonne. Bei 122-126°C/1,6-0,82 mbar resultieren 81 g Produkt, das zu 66% aus 2-[1-Methyl-3-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-allyl]- 1,3-Dioxan besteht und daneben weitere Doppelbindungsisomere enthält.  
 10

Geruch: Pflaume, Feige, Iris, Liebstock, Tee, würzig

Die Strukturbestimmung erfolgte mittels NMR-Spektroskopie

2-[1-Methyl-3-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-allyl]- 1,3-Dioxan



15

$\delta$ (ppm)			J (Hz)	
0,97	s	3H		CH3 (11 oder 12)



- 25 -

0,98	s	3H		CH3 (11 oder 12)
1,07	d	3H	6,9	CH3 (10)
1,31	d br	1H	13,3	CH (16)
1,43	m	2H		CH2 (2)
1,58	m	2H		CH2 (3)
1,67	q	3H	0,9	CH3 (13)
1,95	t	2H	6,3	CH2 (4)
2,06	ttd	1H	5,1/ 12,4/ 13,3	CH (16)
2,41	dqd	1H	4,9/ 6,9/ 8,0	CH (9)
3,74	dt	2H	2,6/ 12,1	CH2 (15,17)
4,11	m	2H		CH2 (15,17)
4,36	d	1H	4,9	CH (14)
5,36	dd	1H	8,0/ 16,0	CH (8)
5,87	d br	1H	16,0	CH (7)

Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ 

interner Standard : Tetramethylsilan (TMS)

Frequenz: 400 MHz

- 26 -

Beispiel 3:

Erfindungsgemäße Riechstoffkomposition im Vergleich mit einer Basis-  
komposition:

## 3.1 Basiskomposition:

	Gew.-Teile
Aldehyd C 7 50% in PEA	1
Aldehyd C 8	0,7
Aldehyd C 9	1,2
Aldehyd C 10	1,5
Alkohol C 6 Kosher	2
Cire D'Abeille Abs.	2
Citral FF	8
Citronellal Supra	0,9
Citronellol Laevo	135
Citronellyacetat Extra	5
Citronellylformiat	2
Citronenoel Terpene Wonf	2
Dipropylenglykol	518,1

- 27 -

Estragol	7
Ethylheptylat	1
Ethylrizinoleat	15
Eugenol	2
Famesol 100%	3
Geranitril	20
Geraniumoel Bourbon	10
Geranylformiat Supra	1
Linalool	5
Myristinsäure	10
Nonylacetat	2
Octylacetat-1	2
Phenylacetaldehyd 50% DPG 2% DPG	5
Phenylethylacetat	15
Phenylethylformiat	4
Propylad	10
Rosenoxid L	0,3
Terpinenol-4 nat.	0,3

- 28 -

Tetrahydrogeraniol	8
--------------------	---

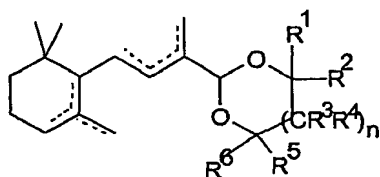
3.2 Die Zugabe von 200 g Produkt aus Beispiel 1 zu der Basiskomposition gemäß 3.1 bewirkt einen frischen, natürlichen und angenehmen Blüteneffekt. Die fruchtigen Elemente wirken abrundend und feminin, so dass ein sanfter Akkord resultiert.

5

- 29 -

Ansprüche:

## 1. Acetal der Formel I



I

5 wobei

die Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl oder tert.-Butyl

n = 0 oder 1 ist und

10 am Ort einer gestrichelt dargestellten Linie zwischen zwei C-Atomen eine Einfachbindung oder Doppelbindung vorliegt,

wobei eine gegebenenfalls vorhandene Doppelbindung in der den aliphatischen Ring mit der Acetal-Gruppe verbindenden Kette E- oder Z-konfiguriert ist,

15 mit der Maßgabe, dass

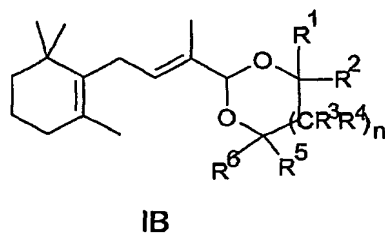
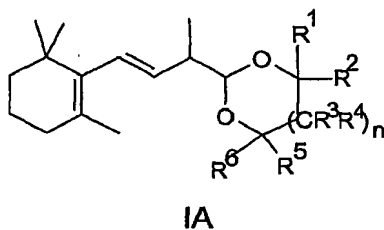
- die Zahl der Doppelbindungen, an denen ein C-Atom des aliphatischen Rings beteiligt ist, 0 oder 1 ist
- die Zahl der Doppelbindungen, an denen kein C-Atom des aliphatischen Rings beteiligt ist, 0 oder 1 ist.

- 30 -

2. Acetal nach Anspruch 1, wobei

die Reste  $R^1$  bis  $R^6$  unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder Methyl sind.

3. Acetal nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Acetal der nachfolgenden Formel IA oder IB entspricht:



wobei die jeweilige Doppelbindung in der den aliphatischen Ring mit der Acetal-Gruppe verbindenden Kette E- oder Z-konfiguriert ist.

4. Acetal nach Anspruch 3, wobei das Acetal

2-[1-Methyl-3-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-allyl]- 1,3-Dioxolan

oder

2-[1-Methyl-3-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-propenyl]- 1,3-Dioxolan

ist.

5. Acetal nach einem der Ansprüche 1-4, herstellbar durch Acetalisierung von 2-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal.

6. Mischung von zwei oder mehr Acetalen nach einem der Ansprüche

1-4.

- 31 -

7. Verwendung eines Acetals nach einem der Ansprüche 1-5 oder einer Mischung von zwei oder mehr Acetalen nach Anspruch 6 (a) als Riechstoff oder (b) zur Herstellung einer Riechstoffmischung oder eines Parfüms.
- 5 8. Produkt, umfassend
- einen Träger oder ein Substrat sowie
  - eine damit in direktem Kontakt stehende sensorisch wirksame Menge eines Acetals nach einem der Ansprüche 1-5 oder einer Mischung von zwei oder mehr Acetalen nach Anspruch 6.
- 10 9. Produkt nach Anspruch 8, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: alkoholischen Parfüms, Körperpflegeprodukten und im Haushalt zu verwendenden Reinigungs- oder Pflegeprodukten.
10. Produkt nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Körperpflegeprodukte ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Seifen, Duschgelen, Shampoos, Badezusätzen, Hautcremes, Körperlotionen und Deodorantien, und die Reinigungsmittel ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Waschmitteln, Wäscheweichspülern, Raumluftverbesserern und Reinigern.
- 15 11. Verfahren zur Herstellung eines Acetals nach einem der Ansprüche 1-5 oder einer Mischung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass 2-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal mit einem aliphatischen 1,2- oder 1,3-Diol unter Säurekatalyse und Wasserabscheidung umgesetzt wird.
- 20 12. Verfahren nach Anspruch 9, wobei das bei der Reaktion gebildete Wasser entfernt wird durch (a) Destillation, (b) azeotrope Destillation oder (c) azeotrope Destillation gemeinsam mit einem Schleppmittel.
- 25

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/051360

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D319/06 C07D317/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	BAUER, KURT; GARBE, DOROTHEA; SURBURG, HORST: "Common Fragrance and Flavor Materials" 2001, WILEY-VCH VERLAG GMBH, XP002309270 cited in the application Seiten 63-64; Seite 83 -----	1-12
A	WO 00/04009 A (GAUTSCHI MARKUS; GIVAUDAN ROURE INT (CH)) 27 January 2000 (2000-01-27) claim 1 -----	1-12
A	US 5 753 609 A (GREEN CARTER B ET AL) 19 May 1998 (1998-05-19) claim 1 -----	1-12
A	US 4 435 315 A (SCHAPER ULF-ARMIN ET AL) 6 March 1984 (1984-03-06) claim 1 -----	1-12



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 December 2004

Date of mailing of the international search report

27/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P. B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wolf, C



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/051360

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0004009	A	27-01-2000	BR 9906621 A CA 2301170 A1 WO 0004009 A1 CN 1274355 T EP 1023280 A1 JP 2002520405 T US 6387431 B1 ZA 200000865 A	01-08-2000 27-01-2000 27-01-2000 22-11-2000 02-08-2000 09-07-2002 14-05-2002 06-04-2001
US 5753609	A	19-05-1998	US 5545424 A JP 3184075 B2 JP 8225564 A	13-08-1996 09-07-2001 03-09-1996
US 4435315	A	06-03-1984	DE 3004661 A1 BR 8100719 A CA 1154683 A1 DE 3170361 D1 EP 0033928 A2 JP 56125308 A MX 5821 E	13-08-1981 18-08-1981 04-10-1983 13-06-1985 19-08-1981 01-10-1981 27-07-1984

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/051360

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 C07D319/06 C07D317/10		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C07D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	BAUER, KURT; GARBE, DOROTHEA; SURBURG, HORST: "Common Fragrance and Flavor Materials" 2001, WILEY-VCH VERLAG GMBH, XP002309270 in der Anmeldung erwähnt Seiten 63-64; Seite 83	1-12
A	WO 00/04009 A (GAUTSCHI MARKUS; GIVAUDAN ROURE INT (CH)) 27. Januar 2000 (2000-01-27) Anspruch 1	1-12
A	US 5 753 609 A (GREEN CARTER B ET AL) 19. Mai 1998 (1998-05-19) Anspruch 1	1-12
A	US 4 435 315 A (SCHAPER ULF-ARMIN ET AL) 6. März 1984 (1984-03-06) Anspruch 1	1-12
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 7. Dezember 2004		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 27/12/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Wolf, C

1  
 2  
 3  
 4  
 5  
 6  
 7  
 8  
 9  
 10  
 11  
 12  
 13  
 14  
 15  
 16  
 17  
 18  
 19  
 20  
 21  
 22  
 23  
 24  
 25  
 26  
 27  
 28  
 29  
 30  
 31  
 32  
 33  
 34  
 35  
 36  
 37  
 38  
 39  
 40  
 41  
 42  
 43  
 44  
 45  
 46  
 47  
 48  
 49  
 50  
 51  
 52  
 53  
 54  
 55  
 56  
 57  
 58  
 59  
 60  
 61  
 62  
 63  
 64  
 65  
 66  
 67  
 68  
 69  
 70  
 71  
 72  
 73  
 74  
 75  
 76  
 77  
 78  
 79  
 80  
 81  
 82  
 83  
 84  
 85  
 86  
 87  
 88  
 89  
 90  
 91  
 92  
 93  
 94  
 95  
 96  
 97  
 98  
 99  
 100  
 101  
 102  
 103  
 104  
 105  
 106  
 107  
 108  
 109  
 110  
 111  
 112  
 113  
 114  
 115  
 116  
 117  
 118  
 119  
 120  
 121  
 122  
 123  
 124  
 125  
 126  
 127  
 128  
 129  
 130  
 131  
 132  
 133  
 134  
 135  
 136  
 137  
 138  
 139  
 140  
 141  
 142  
 143  
 144  
 145  
 146  
 147  
 148  
 149  
 150  
 151  
 152  
 153  
 154  
 155  
 156  
 157  
 158  
 159  
 160  
 161  
 162  
 163  
 164  
 165  
 166  
 167  
 168  
 169  
 170  
 171  
 172  
 173  
 174  
 175  
 176  
 177  
 178  
 179  
 180  
 181  
 182  
 183  
 184  
 185  
 186  
 187  
 188  
 189  
 190  
 191  
 192  
 193  
 194  
 195  
 196  
 197  
 198  
 199  
 200  
 201  
 202  
 203  
 204  
 205  
 206  
 207  
 208  
 209  
 210  
 211  
 212  
 213  
 214  
 215  
 216  
 217  
 218  
 219  
 220  
 221  
 222  
 223  
 224  
 225  
 226  
 227  
 228  
 229  
 230  
 231  
 232  
 233  
 234  
 235  
 236  
 237  
 238  
 239  
 240  
 241  
 242  
 243  
 244  
 245  
 246  
 247  
 248  
 249  
 250  
 251  
 252  
 253  
 254  
 255  
 256  
 257  
 258  
 259  
 260  
 261  
 262  
 263  
 264  
 265  
 266  
 267  
 268  
 269  
 270  
 271  
 272  
 273  
 274  
 275  
 276  
 277  
 278  
 279  
 280  
 281  
 282  
 283  
 284  
 285  
 286  
 287  
 288  
 289  
 290  
 291  
 292  
 293  
 294  
 295  
 296  
 297  
 298  
 299  
 300  
 301  
 302  
 303  
 304  
 305  
 306  
 307  
 308  
 309  
 310  
 311  
 312  
 313  
 314  
 315  
 316  
 317  
 318  
 319  
 320  
 321  
 322  
 323  
 324  
 325  
 326  
 327  
 328  
 329  
 330  
 331  
 332  
 333  
 334  
 335  
 336  
 337  
 338  
 339  
 340  
 341  
 342  
 343  
 344  
 345  
 346  
 347  
 348  
 349  
 350  
 351  
 352  
 353  
 354  
 355  
 356  
 357  
 358  
 359  
 360  
 361  
 362  
 363  
 364  
 365  
 366  
 367  
 368  
 369  
 370  
 371  
 372  
 373  
 374  
 375  
 376  
 377  
 378  
 379  
 380  
 381  
 382  
 383  
 384  
 385  
 386  
 387  
 388  
 389  
 390  
 391  
 392  
 393  
 394  
 395  
 396  
 397  
 398  
 399  
 400  
 401  
 402  
 403  
 404  
 405  
 406  
 407  
 408  
 409  
 410  
 411  
 412  
 413  
 414  
 415  
 416  
 417  
 418  
 419  
 420  
 421  
 422  
 423  
 424  
 425  
 426  
 427  
 428  
 429  
 430  
 431  
 432  
 433  
 434  
 435  
 436  
 437  
 438  
 439  
 440  
 441  
 442  
 443  
 444  
 445  
 446  
 447  
 448  
 449  
 450  
 451  
 452  
 453  
 454  
 455  
 456  
 457  
 458  
 459  
 460  
 461  
 462  
 463  
 464  
 465  
 466  
 467  
 468  
 469  
 470  
 471  
 472  
 473  
 474  
 475  
 476  
 477  
 478  
 479  
 480  
 481  
 482  
 483  
 484  
 485  
 486  
 487  
 488  
 489  
 490  
 491  
 492  
 493  
 494  
 495  
 496  
 497  
 498  
 499  
 500  
 501  
 502  
 503  
 504  
 505  
 506  
 507  
 508  
 509  
 510  
 511  
 512  
 513  
 514  
 515  
 516  
 517  
 518  
 519  
 520  
 521  
 522  
 523  
 524  
 525  
 526  
 527  
 528  
 529  
 530  
 531  
 532  
 533  
 534  
 535  
 536  
 537  
 538  
 539  
 540  
 541  
 542  
 543  
 544  
 545  
 546  
 547  
 548  
 549  
 550  
 551  
 552  
 553  
 554  
 555  
 556  
 557  
 558  
 559  
 560  
 561  
 562  
 563  
 564  
 565  
 566  
 567  
 568  
 569  
 570  
 571  
 572  
 573  
 574  
 575  
 576  
 577  
 578  
 579  
 580  
 581  
 582  
 583  
 584  
 585  
 586  
 587  
 588  
 589  
 590  
 591  
 592  
 593  
 594  
 595  
 596  
 597  
 598  
 599  
 600  
 601  
 602  
 603  
 604  
 605  
 606  
 607  
 608  
 609  
 610  
 611  
 612  
 613  
 614  
 615  
 616  
 617  
 618  
 619  
 620  
 621  
 622  
 623  
 624  
 625  
 626  
 627  
 628  
 629  
 630  
 631  
 632  
 633  
 634  
 635  
 636  
 637  
 638  
 639  
 640  
 641  
 642  
 643  
 644  
 645  
 646  
 647  
 648  
 649  
 650  
 651  
 652  
 653  
 654  
 655  
 656  
 657  
 658  
 659  
 660  
 661  
 662  
 663  
 664  
 665  
 666  
 667  
 668  
 669  
 670  
 671  
 672  
 673  
 674  
 675  
 676  
 677  
 678  
 679  
 680  
 681  
 682  
 683  
 684  
 685  
 686  
 687  
 688  
 689  
 690  
 691  
 692  
 693  
 694  
 695  
 696  
 697  
 698  
 699  
 700  
 701  
 702  
 703  
 704  
 705  
 706  
 707  
 708  
 709  
 710  
 711  
 712  
 713  
 714  
 715  
 716  
 717  
 718  
 719  
 720  
 721  
 722  
 723  
 724  
 725  
 726  
 727  
 728  
 729  
 730  
 731  
 732  
 733  
 734  
 735  
 736  
 737  
 738  
 739  
 740  
 741  
 742  
 743  
 744  
 745  
 746  
 747  
 748  
 749  
 750  
 751  
 752  
 753  
 754  
 755  
 756  
 757  
 758  
 759  
 760  
 761  
 762  
 763  
 764  
 765  
 766  
 767  
 768  
 769  
 770  
 771  
 772  
 773  
 774  
 775  
 776  
 777  
 778  
 779  
 780  
 781  
 782  
 783  
 784  
 785  
 786  
 787  
 788  
 789  
 790  
 791  
 792  
 793  
 794  
 795  
 796  
 797  
 798  
 799  
 800  
 801  
 802  
 803  
 804  
 805  
 806  
 807  
 808  
 809  
 810  
 811  
 812  
 813  
 814  
 815  
 816  
 817  
 818  
 819  
 820  
 821  
 822  
 823  
 824  
 825  
 826  
 827  
 828  
 829  
 830  
 831  
 832  
 833  
 834  
 835  
 836  
 837  
 838  
 839  
 840  
 841  
 842  
 843  
 844  
 845  
 846  
 847  
 848  
 849  
 850  
 851  
 852  
 853  
 854  
 855  
 856  
 857  
 858  
 859  
 860  
 861  
 862  
 863  
 864  
 865  
 866  
 867  
 868  
 869  
 870  
 871  
 872  
 873  
 874  
 875  
 876  
 877  
 878  
 879  
 880  
 881  
 882  
 883  
 884  
 885  
 886  
 887  
 888  
 889  
 890  
 891  
 892  
 893  
 894  
 895  
 896  
 897  
 898  
 899  
 900  
 901  
 902  
 903  
 904  
 905  
 906  
 907  
 908  
 909  
 910  
 911  
 912  
 913  
 914  
 915  
 916  
 917  
 918  
 919  
 920  
 921  
 922  
 923  
 924  
 925  
 926  
 927  
 928  
 929  
 930  
 931  
 932  
 933  
 934  
 935  
 936  
 937  
 938  
 939  
 940  
 941  
 942  
 943  
 944  
 945  
 946  
 947  
 948  
 949  
 950  
 951  
 952  
 953  
 954  
 955  
 956  
 957  
 958  
 959  
 960  
 961  
 962  
 963  
 964  
 965  
 966  
 967  
 968  
 969  
 970  
 971  
 972  
 973  
 974  
 975  
 976  
 977  
 978  
 979  
 980  
 981  
 982  
 983  
 984  
 985  
 986  
 987  
 988  
 989  
 990  
 991  
 992  
 993  
 994  
 995  
 996  
 997  
 998  
 999  
 1000  
 1001  
 1002  
 1003  
 1004  
 1005  
 1006  
 1007  
 1008  
 1009  
 1010  
 1011  
 1012  
 1013  
 1014  
 1015  
 1016  
 1017  
 1018  
 1019  
 1020  
 1021  
 1022  
 1023  
 1024  
 1025  
 1026  
 1027  
 1028  
 1029  
 1030  
 1031  
 1032  
 1033  
 1034  
 1035  
 1036  
 1037  
 1038  
 1039  
 1040  
 1041  
 1042  
 1043  
 1044  
 1045  
 1046  
 1047  
 1048  
 1049  
 1050  
 1051  
 1052  
 1053  
 1054  
 1055  
 1056  
 1057  
 1058  
 1059  
 1060  
 1061  
 1062  
 1063  
 1064  
 1065  
 1066  
 1067  
 1068  
 1069  
 1070  
 1071  
 1072  
 1073  
 1074  
 1075  
 1076  
 1077  
 1078  
 1079  
 1080  
 1081  
 1082  
 1083  
 1084  
 1085  
 1086  
 1087  
 1088  
 1089  
 1090  
 1091  
 1092  
 1093  
 1094  
 1095  
 1096  
 1097  
 1098  
 1099  
 1100  
 1101  
 1102  
 1103  
 1104  
 1105  
 1106  
 1107  
 1108  
 1109  
 1110  
 1111  
 1112  
 1113  
 1114  
 1115  
 1116  
 1117  
 1118  
 1119  
 1120  
 1121  
 1122  
 1123  
 1124  
 1125  
 1126  
 1127  
 1128  
 1129  
 1130  
 1131  
 1132  
 1133  
 1134  
 1135  
 1136  
 1137  
 1138  
 1139  
 1140  
 1141  
 1142  
 1143  
 1144  
 1145  
 1146  
 1147  
 1148  
 1149  
 1150  
 1151  
 1152  
 1153  
 1154  
 1155  
 1156  
 1157  
 1158  
 1159  
 1160  
 1161  
 1162  
 1163  
 1164  
 1165  
 1166  
 1167  
 1168  
 1169  
 1170  
 1171  
 1172  
 1173  
 1174  
 1175  
 1176  
 1177  
 1178  
 1179  
 1180  
 1181  
 1182  
 1183  
 1184  
 1185  
 1186  
 1187  
 1188  
 1189  
 1190  
 1191  
 1192  
 1193  
 1194  
 1195  
 1196  
 1197  
 1198  
 1199  
 1200  
 1201  
 1202  
 1203  
 1204  
 1205  
 1206  
 1207  
 1208  
 1209  
 1210  
 1211  
 1212  
 1213  
 1214  
 1215  
 1216  
 1217  
 1218  
 1219  
 1220  
 1221  
 1222  
 1223  
 1224  
 1225  
 1226  
 1227  
 1228  
 1229  
 1230  
 1231  
 1232  
 1233  
 1234  
 1235  
 1236  
 1237  
 1238  
 1239  
 1240  
 1241  
 1242  
 1243  
 1244  
 1245  
 1246  
 1247  
 1248  
 1249  
 1250  
 1251  
 1252  
 1253  
 1254  
 1255  
 1256  
 1257  
 1258  
 1259  
 1260  
 1261  
 1262  
 1263  
 1264  
 1265  
 1266  
 1267  
 1268  
 1269  
 1270  
 1271  
 1272  
 1273  
 1274  
 1275  
 1276  
 1277  
 1278  
 1279  
 1280  
 1281  
 1282  
 1283  
 1284  
 1285  
 1286  
 1287  
 1288  
 1289  
 1290  
 1291  
 1292  
 1293  
 1294  
 1295  
 1296  
 1297  
 1298  
 1299  
 1300  
 1301  
 1302  
 1303  
 1304

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/051360

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0004009 A	27-01-2000	BR 9906621 A	01-08-2000
		CA 2301170 A1	27-01-2000
		WO 0004009 A1	27-01-2000
		CN 1274355 T	22-11-2000
		EP 1023280 A1	02-08-2000
		JP 2002520405 T	09-07-2002
		US 6387431 B1	14-05-2002
		ZA 200000865 A	06-04-2001
US 5753609 A	19-05-1998	US 5545424 A	13-08-1996
		JP 3184075 B2	09-07-2001
		JP 8225564 A	03-09-1996
US 4435315 A	06-03-1984	DE 3004661 A1	13-08-1981
		BR 8100719 A	18-08-1981
		CA 1154683 A1	04-10-1983
		DE 3170361 D1	13-06-1985
		EP 0033928 A2	19-08-1981
		JP 56125308 A	01-10-1981
		MX 5821 E	27-07-1984

Post-Modulo Copy